

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
15. September 2005 (15.09.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/086274 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **H01M 10/40**

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/002439

(22) Internationales Anmeldedatum:
8. März 2005 (08.03.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 011 522.2 8. März 2004 (08.03.2004) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): **CHEMETALL GMBH** [DE/DE]; Trakehner Strasse
3, 60487 Frankfurt am Main (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **PANITZ, Jan-
Christoph** [DE/DE]; Burgfriedenstrasse 42, 60487

Frankfurt (DE). **PÖTSCHKE, Andreas** [DE/DE]; Bah-
nofstr. 26, 63796 Kahl (DE). **DIETZ, Rainer** [DE/DE];
August-Bebel-Strasse 16b, 63329 Egesbach (DE). **WI-
ETELMANN, Ulrich** [DE/DE]; Rodheimer Strasse 19,
61381 Friedrichsdorf (DE).

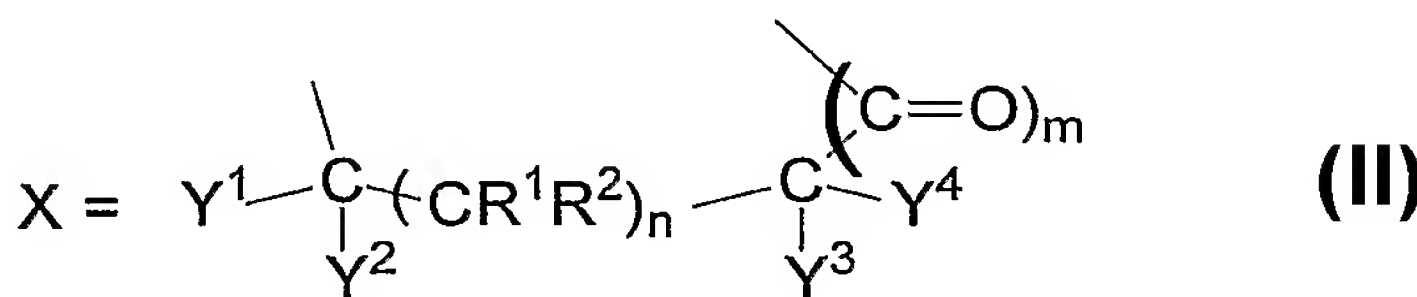
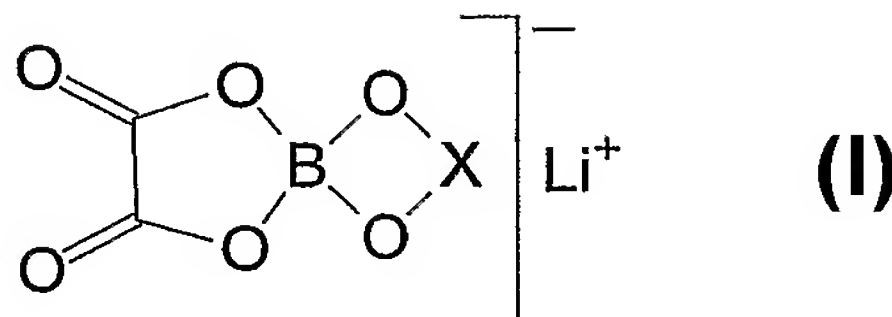
(74) **Anwalt: UPPENA, Franz**; c/o Chemetall GmbH, Patente,
Marken & Lizenzen, Trakehner Strasse 3, 60487 Frank-
furt/M (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) **Title:** CONDUCTING SALTS FOR GALVANIC CELLS, THE PRODUCTION THEREOF AND THEIR USE

(54) **Bezeichnung:** LEITSALZE FÜR GALVANISCHE ZELLEN, DEREN HERSTELLUNG UND VERWENDUNG



(57) **Abstract:** The invention relates to
a conducting salt which contains lithium
bis(oxalato)borate (LiBOB) and mixed
lithium borate salts of the type of formula
(I), wherein the portion of compound (I)
in the conducting salt is 0.01 to 20 mole-
% and X in formula (I) is a bridge linked
with the boron via two oxygen atoms,
selected from formula (II), wherein Y¹ and
Y² together = O, m = 1, n = 0 and Y³ and
Y⁴ independently represent H or an alkyl
group with 1 to 5 C atoms, or Y¹, Y², Y³,
Y⁴, independently represent OR (with R =
alkyl group with 1 to 5 C atoms), or H or
an alkyl group with 1 to 5 C atoms, and
wherein m = 0 or 1, n = 0 or 1, or Y² and
Y³ are members of a 5- or 6-membered
aromatic or heteroaromatic ring (with N, O

or S as the hetero element) which can be optionally substituted with alkyl, alkoxy, carboxy or nitrile, and if so, Y¹ and Y⁴ are not
applicable and n = 0, m = 0 or 1.

(57) **Zusammenfassung:** Beschrieben wird ein Leitsalz, enthaltend Lithium bis(oxalato)borat (LiBOB) und gemischte Lithiumbo-
ratsalze vom Typ (Formel (I)), wobei der Anteil der Verbindung (I) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X in Formel (I) eine
mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus Formel (II), wobei Y¹ und Y² zusammen = O
bedeuten, m = 1, n = 0 und Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder Y¹, Y², Y³, Y⁴,
jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), oder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind,
und wobei m = 0 oder 1, n = 0 oder 1 sind, oder Y² und Y³ Glieder eines 5- oder 6-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen
Ringes (mit N, O oder S als Heteroelement) sind, der gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy, Carboxy oder Nitril substituiert sein kann,
wobei Y¹ und Y⁴ entfallen und n = 0, m = 0 oder 1 sind.

WO 2005/086274 A2



(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

Leitsalze für galvanische Zellen, deren Herstellung und Verwendung

Die Erfindung betrifft Lithium-Boratkomplexsalze, deren Herstellung und deren Verwendung als Elektrolyte in galvanischen Zellen, insbesondere als Leitsalze in Lithiumionenbatterien.

- 5 Mobile elektronische Geräte benötigen zur unabhängigen Stromversorgung immer leistungsfähigere, wiederaufladbare Batterien. Neben Nickel/Cadmium- und Nickel/Metallhydrid-Akkumulatoren sind dafür wiederaufladbare Lithiumbatterien geeignet, die im Vergleich zu den Nickelbatterien eine wesentlich höhere Energiedichte aufweisen. Die marktüblichen Systeme weisen eine
- 10 Klemmenspannung von ca. 3 V auf; dieses Potenzial hat zur Folge, dass wasserbasierte Elektrolytsysteme in Lithiumbatterien nicht verwendbar sind. Statt dessen kommen in Flüssigsystemen nichtwässrige, zumeist organische Elektrolyte (das sind Lösungen eines Lithiumsalzes in organischen Lösungsmitteln, wie Carbonate, Ether oder Ester) zum Einsatz.
- 15 Im derzeitig dominierenden Batteriedesign – Lithiumionenbatterien mit Flüssigelektrolyten – wird als Leitsalz praktisch ausschließlich Lithiumhexafluorophosphat (LiPF_6) verwendet. Dieses Salz besitzt die notwendigen Voraussetzungen für einen Einsatz in Hochenergiezellen, d. h. es ist in aprotischen Lösungsmitteln gut löslich, es führt zu Elektrolyten mit hohen
- 20 Leitfähigkeiten und es weist ein hohes Maß an elektrochemischer Stabilität auf. Oxidative Zersetzung tritt erst bei Potentialen $> \text{ca. } 4,5 \text{ V}$ auf. LiPF_6 hat jedoch schwerwiegende Nachteile, die hauptsächlich auf seine mangelnde thermische Stabilität (Zersetzung oberhalb ca. 130°C) zurückgeführt werden können. Außerdem wird beim Kontakt mit Feuchtigkeit ätzender und giftiger
- 25 Fluorwasserstoff freigesetzt, der zum einen die Handhabung erschwert und zum anderen Batteriebestandteile, z. B. die Kathode, angreift und schädigt.

Vor diesem Hintergrund gibt es intensive Bemühungen, alternative Leitsalze zu entwickeln. Als solche wurden vor allem Lithiumsalze mit perfluorierten

BESTÄTIGUNGSKOPIE

organischen Resten geprüft. Dabei handelt es sich um das Lithium-trifluormethansulfonat ("Li-Triflat"), Lithiumimide (Lithium-bis(perfluoralkylsulfonyl)-imide) sowie Lithiummethide (Lithium-tris(perfluoralkylsulfonyl)methide). Alle diese Salze erfordern relativ aufwendige Herstellverfahren, sind deshalb relativ
5 teuer und haben andere Nachteile wie Korrosivität gegenüber Aluminium oder schlechte Leitfähigkeit.

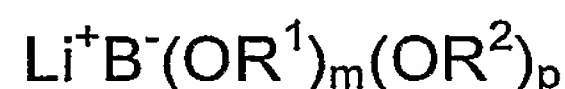
Als weitere Verbindungsklasse für die Verwendung als Leitsalz in wiederaufladbaren Lithiumbatterien wurden Lithiumorganoborate untersucht. Wegen deren geringer Oxidationsstabilität und sicherheitstechnischer Bedenken
10 bei der Handhabung von Triorganoboranen scheiden sie jedoch für kommerzielle Systeme aus.

Einen wesentlichen Fortschritt stellen die in EP 698301 für die Verwendung in galvanischen Zellen vorgeschlagenen Lithiumkomplexsalze des Typs ABL_2 (wobei A Lithium oder ein quartäres Ammoniumion, B Bor und L einen
15 zweizähnigen Liganden, der über zwei Sauerstoffatome an das Boratom gebunden ist, bedeutet) dar. Die vorgeschlagenen Salze, deren Liganden wenigstens einen aromatischen Rest enthalten, weisen jedoch nur dann eine ausreichende elektrochemische Stabilität auf, wenn der Aromat mit elektronenziehenden Resten, typischerweise Fluor, substituiert ist oder
20 wenigstens ein Stickstoffatom im Ring aufweist. Solche Chelatverbindungen sind kommerziell nicht verfügbar und nur mit hohen Kosten herzustellen. Die vorgeschlagenen Produkte konnten sich deshalb nicht am Markt durchsetzen.

Ganz ähnliche Borverbindungen werden in EP 907217 als Bestandteile in organischen Elektrolytzellen vorgeschlagen. Als Bor-enthaltendes Leitsalz werden
25 Verbindungen der allgemeinen Formel $LiBXX'$ vorgeschlagen, wobei die Liganden X und X' gleich oder verschieden sein können und jeder Ligand eine elektronenziehende, Sauerstoff enthaltende Gruppe, die zum Boratom bindet, enthält. Die aufgeführten Verbindungen (Lithium-bordisalicylat und ein spezielles Imidsalz) weisen jedoch die bereits oben erwähnten Nachteile auf.

Das in der DE 19829030 erstmals beschriebene Lithium bis(oxalato)borat (LiBOB) ist das erste für die Verwendung als Elektrolyt beschriebene borzentrierte Komplexsalz, das als Chelatkomponente eine Dicarbonsäure (in diesem Fall Oxalsäure) verwendet. Die Verbindung ist einfach herstellbar, ungiftig und elektrochemisch bis etwa 4,5 V stabil, was ihre Verwendung in Lithiumionenbatterien ermöglicht. Nachteilig ist jedoch, dass sie in neuen Batteriesystemen mit Zellspannungen > 3 V kaum eingesetzt werden kann. Für derartige elektrochemische Speicher werden Salze mit Stabilitäten \geq ca. 5 V benötigt. Weiterhin nachteilig ist, dass Lithium-bis(oxalato)borat keine strukturellen Variationsmöglichkeiten zulässt, ohne das Grundgerüst zu zerstören.

In der EP 1035612 werden Additive der Formel



genannt,

mit m und p = 0, 1, 2, 3 oder 4, wobei m + p = 4 und

R¹ und R² gleich oder verschieden und gegebenenfalls durch eine Einfach- oder Doppelbindung direkt miteinander verbunden sind, jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen oder aliphatischen Carbon- oder Sulfonsäure haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines aromatischen Rings aus der Gruppe Phenyl, Naphthyl, Anthracenyl oder Phenanthrenyl haben, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung eines heterocyclischen aromatischen Rings aus der Gruppe Pyridyl, Pyrazyl oder Bipyridyl, der unsubstituiert oder ein- bis dreifach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben, oder jeweils einzeln oder gemeinsam die Bedeutung einer aromatischen Hydroxysäure aus der Gruppe aromatischer Hydroxy-Carbonsäuren oder aromatischer Hydroxy-Sulfonsäuren, der unsubstituiert oder ein- bis vierfach durch A oder Hal substituiert sein kann, haben, und

Hal = F, Cl oder Br, und

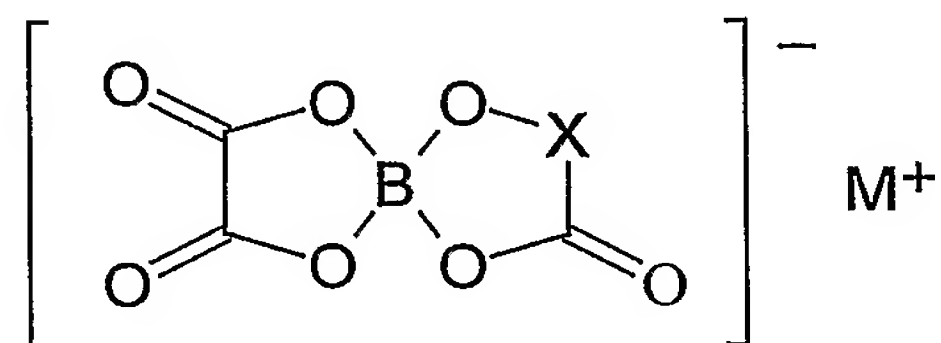
A = Alkylrest mit 1 bis 6 C-Atomen, der ein- bis dreifach halogeniert sein kann.

Als besonders bevorzugte Additive sind Lithium-bis[1,2-benzendiolato-
 5 (2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[3-fluoro-1,2-benzendiolato(2-)O,O']borat(1-),
 Lithium-bis[2,3-naphthalindiolato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2,2'-biphenyl-
 diolato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[salicylato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[2-
 olato-benzensulfonato(2-)O,O']borat(1-), Lithium-bis[5-fluoro-2-olato-benzen-
 sulfonato(2-)O,O']borat, Lithiumphenolat und Lithium-2,2-biphenolat zu nennen.
 10 Dies sind alles *symmetrische* Lithiumchelatoborate vom Typ Li[BL₂].

Als eine elektrochemisch besonders stabile einfache Lithium-
 (chelato)boratverbindung wurde von C. Angell das Lithium-bis(malonato)borat
 beschrieben, das ein elektrochemisches Fenster bis 5 V aufweisen soll. Die
 betrachtete Verbindung hat zum Nachteil, dass sie in den üblichen Batterie-
 15 lösungsmitteln praktisch unlöslich ist (z. B. nur 0,08 molar in Propylencarbonat),
 so dass es lediglich in DMSO und ähnlichen für Batterien prohibitiven Lösungs-
 mitteln gelöst und charakterisiert werden kann (Wu Xu und C. Austen Angell,
 Electrochem. Solid-State Lett. 4, E1 – E4, 2001).

In DE 1 010 8592 werden gemischte Borchelatkomplexe der allgemeinen Formel

20

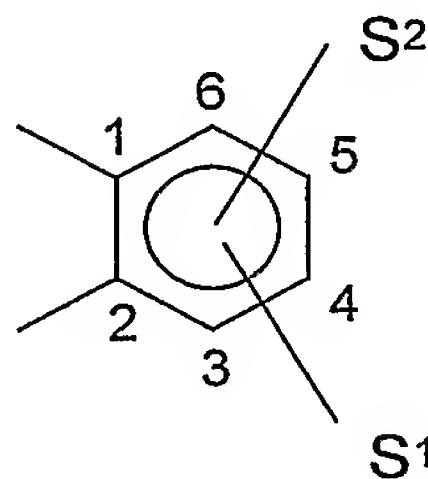


beschrieben, mit

entweder X = -C(R¹R²)- oder -C(R¹R²)-C(=O)-, wobei

25 R¹, R² = unabhängig voneinander H, Alkyl (mit 1 bis 5 C-Atomen), Aryl, Silyl oder
 ein Polymer sind, und einer der Alkylreste R¹ oder R² mit einem weiteren
 Chelatoboratrest verbunden sein kann,

oder $X = 1,2\text{-Aryl}$, mit bis zu 2 Substituenten S in den Positionen 3 bis 6



5

wobei S^1, S^2 = unabhängig voneinander Alkyl (mit 1 bis 5 C-Atomen), Fluor oder Polymer sind,

sowie $M^+ = Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+$ oder $[(R^3R^4R^5R^6)N]^+$ oder H^+ ist,

mit R^3, R^4, R^5, R^6 = unabhängig voneinander H oder Alkyl mit bevorzugt
1 bis 4 C-Atomen.

10

Nachteilig an diesen Verbindungen ist deren häufig unbefriedigende Löslichkeit in organischen Lösemitteln wie z.B. Propylencarbonat. Deshalb ist die elektrische Leitfähigkeit solcher Lösungen in der Regel geringer als diejenige etablierter Lithium-Salze (wie z.B. $LiPF_6$ oder $LiBOB$).

15 Aus diesem Grunde sind Flüssigelektrolyte, welche ausschließlich eines der in DE 10108592 offengelegten gemischten Borchelatkomplexsalze enthalten, für leistungsstarke Hochleistungsbatterien nicht einsetzbar.

Auch ist die Synthese, wie sie in DE 10108592 sowie DE 10108608 beschrieben wird, nicht frei von Nachteilen: bei der Herstellung von gemischten Salzen, ausgehend von einem oxidischen Borrohstoff, beispielsweise Borsäure oder Boroxid und zwei unterschiedlichen Komplexliganden L^1 und L^2 im Molverhältnis 1 : 1 : 1 entsteht nämlich nicht nur das gewünschte gemischte Komplexsalz, sondern es bilden sich auch die *homo*-Verbindungen $[BL^1_2]^-$ und $[BL^2_2]^-$. In DE 10108608 werden folgende Beispiele genannt:

20

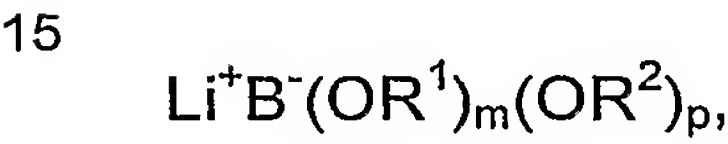
L ₁	Ausgangsstoff		Molverh.	Anteil der Komplexsalze nach ¹¹ B-NMR			Beispiel aus DE 10108608
	L ₂	Borverb.		[BL ¹ L ²] ⁻	[BL ¹ ₂] ⁻	[BL ² ₂] ⁻	
Oxal- säure	Malon- säure	Borsäure	1 : 1 : 1	71 %	11 %	17 %	5
Oxal- säure	Milch- säure	Borsäure	1 : 1 : 1	95 %	2 %	3 %	6
Oxal- säure	Salicyl- säure	Borsäure	1 : 1 : 1	77 %	10 %	13 %	2*

* DE 10108592

Die unerwünschten *homo*-Verbindungen haben unterschiedliche physikalisch-chemische Eigenschaften, speziell eine von der gemischten Verbindung
5 verschiedene elektrochemische Stabilität; sie müssen deshalb durch Umkristallisation oder ein ähnliches Reinigungsverfahren abgetrennt werden, was relativ aufwändig ist.

Auch die WO 01/99209 legt die Herstellung gemischter Lithiumboratsalze wie Lithium(malonatooxalato)borat (Beispiele 6 und 7) offen. Es werden zwei
10 Synthesemöglichkeiten beschrieben, die beide als Hauptprodukt das gewünschte Salz ergeben, aber Verunreinigungen durch *homo*-Komplexverbindungen lassen sich nicht vermeiden (Beispiel 6: 4,5 % Lithium bis(oxalato)borat).

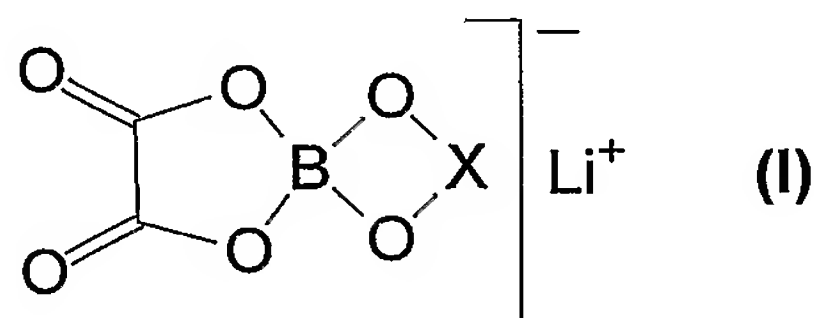
In der EP 1095942 werden Komplexsalze der Formel



beschrieben (zur Bedeutung von R¹, R², m und p siehe oben bei EP 1035612). Sie dienen als Leitsalze in Elektrolyten für elektrochemische Zellen. Ebenso
20 können diese in Anteilen zwischen 1 und 99 % in Kombination mit anderen Leitsalzen verwendet werden. Geeignet sind Leitsalze aus der Gruppe LiPF₆, LiBF₄, LiClO₄, LiAsF₆, LiCF₃SO₃, LiN(CF₃SO₂)₂ oder LiC(CF₃SO₂)₃ und deren Mischungen. Dies sind alles fluorierte Leitsalze.

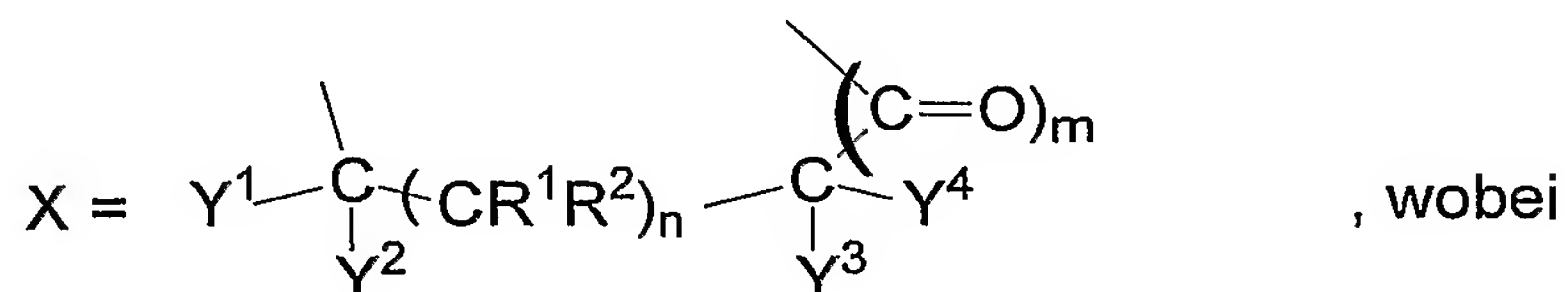
Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, die Nachteile des Standes der Technik zu überwinden und insbesondere fluorfreie, einfach und preiswert herstellbare Leitsalze für Lithiumionenbatterien zu finden und deren Synthese aufzuzeigen. Weiterhin sollen die Leitsalze an die material- und anwendungstechnischen Eigenschaften angepasst werden können und eine Formier- und Überladeschutzfunktion aufweisen.

Die Aufgabe wird dadurch gelöst, dass Salzgemische, enthaltend Lithium bis(oxalato)borat („LiBOB“) sowie gemischte Lithiumboratsalze vom Typ



10

als Leitsalz eingesetzt werden, wobei der Anteil der Verbindung (I) im Salzgemisch 0,01 bis 20 mol-% beträgt. X in Formel (I) ist eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor verbundene Brücke, die ausgewählt ist aus



15

- Y¹ und Y² zusammen = O bedeuten, m = 1, n = 0 und Y³ und Y⁴ unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder
- Y¹, Y², Y³, Y⁴ jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), oder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei m = 0 oder 1, n = 0 oder 1 sind, oder
- Y² und Y³ Glieder eines 5-oder 6-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Ringes (mit N, O oder S als Heteroelement) sind, der gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy, Carboxy oder Nitril substituiert sein kann, wobei Y¹ und Y⁴ entfallen und n = 0, m = 0 oder 1 sind.

25

Diese neuen, fluorfreien Stoffgemische können beispielsweise analog einem in der DE 10108592 beschriebenen Herstellverfahren hergestellt werden. Dabei muss von der 1 : 1 : 1 : 1 (Borverbindung (z.B. Borsäure) / Oxalsäure / Chelatbildner L^2 / Lithiumverbindung)-Stöchiometrie in der Weise abgewichen
5 wird, dass vom Chelatbildner L^2 höchsten 20 mol-%, bezogen auf Oxalsäure, eingesetzt werden. Das Molverhältnis der eingesetzten Stoffe (Borverbindung / Gemisch aus Oxalsäure und Chelatbildner L^2 / Lithiumverbindung) lautet 1 : 2 : 1, wobei das Gemisch aus Oxalsäure und Chelatbildner L^2 maximal 20 mol-% Chelatbildner L^2 enthält. L^2 ist dabei z.B. eine Dicarbonsäure (nicht Oxalsäure),
10 Hydroxycarbonsäure oder Salicylsäure (welche auch maximal zweifach substituiert sein kann). Weitere Möglichkeiten für den Chelatbildner L^2 sind weiter unten bei der Beschreibung des Verbindungsteils X aufgeführt.

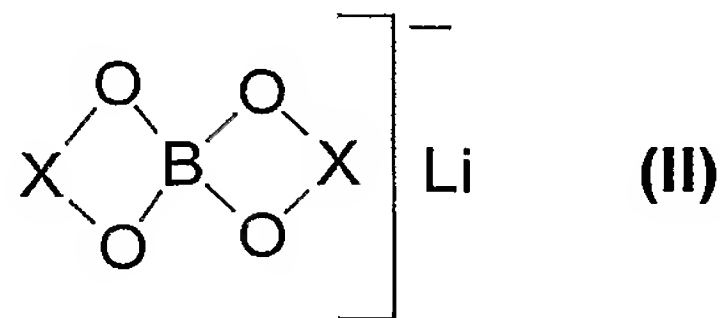
Die Umsetzung erfolgt bevorzugt in der Weise, dass die Rohstoffkomponenten in einem zur azeotropen Wasserentfernung geeigneten Medium (z. B. Toluol, Xylol,
15 Methylcyclohexan, perfluorierte Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6 C-Atomen) suspendiert werden und das Wasser in bekannter Weise azeotrop entfernt wird.

Es ist auch möglich, die Synthese in wässriger Lösung vorzunehmen. Dabei werden die Komponenten in beliebiger Reihenfolge in Wasser eingetragen und unter Rühren, vorzugsweise bei vermindertem Druck, eingedampft. Nach
20 Entfernung der Hauptmenge Wasser bildet sich ein festes Reaktionsprodukt, das je nach spezifischen Produkteigenschaften bei Temperaturen zwischen 100 und 180 °C und vermindertem Druck (z. B. 10 mbar) endgetrocknet wird. Außer Wasser eignen sich auch Alkohole und andere polare organische Lösungsmittel als Reaktionsmedien.

Schließlich kann die Produktherstellung auch ohne Zugabe irgendeines Lösungsmittels erfolgen, d. h. die handelsüblichen Rohstoffe werden gemischt und dann durch Wärmezufuhr erhitzt und unter vorzugsweise reduziertem Druck entwässert.

Bei Durchführung des Verfahrens bildet sich ein Gemisch, welches mindestens 80 mol-% LiBOB neben höchstens 20 mol-% des gemischten Lithiumboratsalzes (I) enthält. Überraschenderweise sind in derartigen Synthesemischungen keine nachweisbaren Mengen von der *homo*-Komplexverbindung

5



vorhanden. Das erhaltene Leitsalzgemisch hat gegenüber reinem LiBOB den Vorteil, dass bei Überladung eine Zersetzungsreaktion an der Kathode einsetzt, die den Anstieg der Zellspannung verlangsamt. Dadurch können gefährliche Folgereaktionen des Kathodenmaterials mit Bestandteilen des Elektrolyten vermieden bzw. vermindert werden.

Bevorzugte Beispiele für den Verbindungsteil X sind formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,3-Dicarbonsäuren, wie Malonsäure und Alkylmalonsäuren (Malonsäure, substituiert mit einer Alkylgruppe mit bevorzugt 1 bis 5 C-Atomen). (Die zum Bor bindenden O-Atome sind bereits in Formel (I) enthalten, die 1,3-Dicarbonsäuren entsprechen L^2 .)

Weitere bevorzugte Beispiele für den Verbindungsteil X sind formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren, wie Glycolsäure oder Milchsäure. (Die 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren entsprechen L^2 .) Der Verbindungsteil X kann auch bevorzugt gebildet werden von gesättigten C_2 - oder C_3 -Ketten, was sich formal aus um zwei OH-Gruppen verminderten 1,2- oder 1,3-Diolen ableiten lässt. (Die 1,2- oder 1,3-Diole entsprechen L^2 .)

Weitere bevorzugte Beispiele für den Verbindungsteil X sind formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,2-Bisphenole (wie Brenzcatechin) oder 1,2-Carboxyphenole (wie Salicylsäure) oder aromatische oder heteroaromatische 1,2-Dicarbonsäuren (wie Phthalsäure oder Pyridin-2,3-diol). Die aufgeführten 1,2-

Bisphenole, 1,2-Carboxyphenole oder aromatische 1,2-Dicarbonsäuren entsprechen L²

Der Gegenstand der Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele näher erläutert:

5 **Beispiel 1:**

In einem 250 ml-Rundkolben aus Glas wurden 23,95 g Oxalsäure-Dihydrat, 6,81 g Borsäure und 1,38 g Salicylsäure (10 mol %, bezogen auf Borsäure) in 50 ml Wasser suspendiert und unter Rühren mit 4,06 g Lithiumcarbonat versetzt. Nach Abklingen der Gasentwicklung (CO₂ aus Neutralisationsreaktion) wurde die
10 Suspension 1 Stunde bei einer Ölbadtemperatur von 115 °C refluxiert. Dabei bildete sich eine klare, farblose Lösung. Diese Lösung wurde am Rotationsverdampfer bei einer Ölbadtemperatur von 125 °C im Vakuum totaleingedampft.

Der zurückbleibende Feststoff wurde unter Schutzgasatmosphäre (Argon) mit
15 einem Nickelspatel vorzerkleinert und in einem Porzellanmörser fein zerrieben. Das Pulver wurde dann wieder in einen Glasrundkolben gefüllt und am Rotationsverdampfer bei 150 °C und zuletzt 13 mbar endgetrocknet.

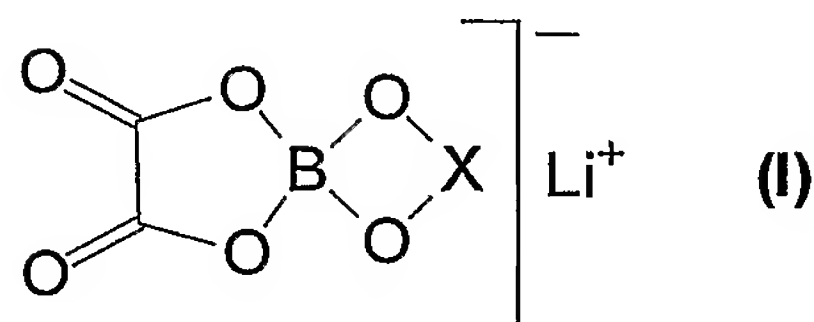
Ausbeute : 17,3 g (88 % der Theorie, Verluste durch Verbackungen im Glaskolben)

20 Analyse: Lithium 3,60 % (soll: 3,54 %)

Reinheit: Im ¹¹B NMR-Spektrum (Lösungsmittel THF/C₆D₆) lässt sich die *homo*-Verbindung Lithium-bis(salicylato)borat (Literaturverschiebung 4,0 ppm) nicht nachweisen, erkennbar sind lediglich die Signale der erwarteten Produkte Lithium bis(oxalato)borat (7,6 ppm), abgekürzt LiBOB, und des gemischten Salzes
25 Lithium (salicylato, oxalato)borat (5,6 ppm), abgekürzt LiSOB, vgl. Figur 1.

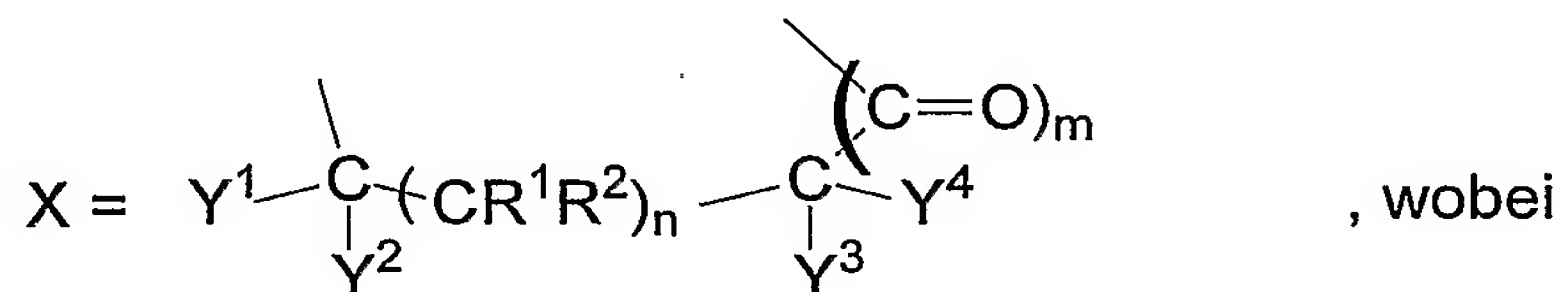
Patentansprüche

1. Leitsalz, enthaltend Lithium bis(oxalato)borat (LiBOB) und gemischte Lithiumboratsalze vom Typ



5

wobei der Anteil der Verbindung (I) im Leitsalz 0,01 bis 20 mol-% beträgt und X in Formel (I) eine mit zwei Sauerstoffatomen zum Bor verbundene Brücke ist, die ausgewählt ist aus



10

- Y^1 und Y^2 zusammen = O bedeuten, $m = 1$, $n = 0$ und Y^3 und Y^4 unabhängig voneinander H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, oder
- Y^1 , Y^2 , Y^3 , Y^4 jeweils unabhängig voneinander OR (mit R = Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen), oder H oder ein Alkylrest mit 1 bis 5 C-Atomen sind, und wobei $m = 0$ oder 1, $n = 0$ oder 1 sind, oder
- Y^2 und Y^3 Glieder eines 5-oder 6-gliedrigen aromatischen oder heteroaromatischen Ringes (mit N, O oder S als Heteroelement) sind, der gegebenenfalls mit Alkyl, Alkoxy, Carboxy oder Nitril substituiert sein kann, wobei Y^1 und Y^4 entfallen und $n = 0$, $m = 0$ oder 1 sind.

2. Leitsatz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungsteil X aus formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,3-Dicarbonsäuren gebildet wird.

3. Leitsalz nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass die 1,3-Dicarbonsäure Malonsäure oder eine Alkylmalonsäure ist.
4. Leitsalz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungsteil X aus formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren gebildet wird.
5. Leitsalz nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass die 1,2-Hydroxycarbonsäure beziehungsweise 1,3-Hydroxycarbonsäure Glycolsäure oder Milchsäure ist.
6. Leitsalz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungsteil X gebildet wird von gesättigten C₂- oder C₃-Ketten.
7. Leitsalz nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Verbindungsteil X aus formal um zwei OH-Gruppen verminderte 1,2-Bisphenole oder 1,2-Carboxyphenole (wie Salicylsäure) oder aromatische 1,2-Dicarbonsäuren (wie Phthalsäure) oder Pyridin-2,3-diol gebildet wird.
8. Leitsalz nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das 1,2-Bisphenol Brenzcatechin, das 1,2-Carboxyphenol Salicylsäure und die 1,2-Dicarbonsäure Phthalsäure ist.
9. Verfahren zur Herstellung von Leitsalzen gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine geeignete Borverbindung, Oxalsäure, ein geeigneter Chelatbildner L² und eine geeignete Lithiumverbindung gemischt werden, wobei das Molverhältnis der eingesetzten Stoffe (Borverbindung / Gemisch aus Oxalsäure und Chelatbildner L² / Lithiumverbindung) 1 : 2 : 1 lautet und das Gemisch aus Oxalsäure und Chelatbildner L² maximal 20 mol-% Chelatbildner L² enthält.

10. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als Borverbindung Borsäure und als Chelatbildner L^2 eine Dicarbonsäure (nicht Oxalsäure) oder Hydroxycarbonsäure eingesetzt wird.
11. Verfahren gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass als
5 Chelatbildner L^2 1,3-Dicarbonsäuren, beispielsweise Malonsäure oder eine Alkylmalonsäure, wobei bevorzugt eine Alkylgruppe mit 1 bis 5 C-Atomen eingesetzt wird, 1,2- oder 1,3-Hydroxycarbonsäuren, beispielsweise Glycolsäure oder Milchsäure, 1,2- oder 1,3-Diole, 1,2-Bisphenole, beispielsweise Brenzcatechin, 1,2-Carboxyphenole, beispielsweise
10 Salicylsäure (die auch maximal zweifach substituiert sein kann) oder aromatische oder heteroaromatische 1,2-Dicarbonsäuren, beispielsweise Phthalsäure oder Pyridin-2,3-diol eingesetzt wird.
12. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohstoffkomponenten in einem zur azeotropen Wasserentfernung
15 geeigneten Medium (z. B. Toluol, Xylol, Methylcyclohexan, perfluorierte Kohlenwasserstoffe mit mehr als 6 C-Atomen) suspendiert werden und das Wasser in bekannter Weise azeotrop entfernt wird.
13. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass es in wässriger Lösung durchgeführt wird, wobei die Komponenten in
20 beliebiger Reihenfolge in Wasser eingetragen und unter Rühren, vorzugsweise bei vermindertem Druck, eingedampft werden.
14. Verfahren gemäß Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass anstelle von Wasser Alkohole oder andere polare organische Lösungsmittel als Reaktionsmedien verwendet werden.
- 25 15. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 9 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Rohstoffkomponenten ohne Zugabe eines Lösungsmittels gemischt, durch Wärmezufuhr erhitzt und unter vorzugsweise reduziertem Druck entwässert werden.

16. Verwendung der Leitsalze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in galvanischen Zellen.

17. Verwendung der Leitsalze gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 in Lithiumionenbatterien.

Figur 1

